(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/106146 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 67/00, B22F 3/105, C04B 35/64

[DE/DE]; Am Nohl 9, 89173 Lonsee (DE). **SHEN, Jialin** [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 46, 89134 Blaustein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/02011

(74) Anwalt: DAIMLERCHRYSLER AG; Intellectual Property Management, Wilhelm-Runge-Str. 11, HCP U800, 89081 Ulm (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juni 2003 (16.06.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:

202 20 325.5 18. Juni 2002 (18.06.2002) DE 103 13 452.2 26. März 2003 (26.03.2003) DE

mit internationalem Recherchenbericht
 vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden

hme

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestr. 225, 70567 Stuttgart (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf

(54) Title: LASER SINTERING METHOD WITH INCREASED PROCESS PRECISION, AND PARTICLES USED FOR THE SAME

(54) Bezeichnung: LASERSINTERVERFAHREN MIT ERHÖHTER PROZESSGENAUIGKEIT UND PARTIKEL ZUR VERWENDUNG DABEI

(57) **Abstract:** In the rapid prototyping method of selective laser sintering, temperature gradients occur inside and between individual layers, leading to component deformation which is intolerable at least for high-quality components. The aim of the invention is to provide a method for selective laser sintering, whereby the temperature inside the built-up particle cake is as homogeneous as possible. To this end, particles containing at least one material having a maximum softening temperature of approximately 70° C are used.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Rapid Prototyping Verfahren des Selektiven Lasersinterns treten Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, die zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchem die Temperatur innerhalb des aufgeschüteten Partikelkuchens möglichst homogen ist. Dieses Aufgabe wird dadurch gelöst, dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur nicht mehr als circa 70° C betragt.



Lasersinterverfahren mit erhöhter Prozessgenauigkeit und Partikel zur Verwendung dabei

Die Erfindung betrifft ein Selektives Lasersinterverfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 7 und Partikel zur Verwendung dabei gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Derartige Verfahren und Partikel sind bereits aus der DE 690 31 061 T2 bekannt.

Selektives Lasersintern (SLS, Selective Laser Sintering) ist ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem eine in einen Bau-10 raum absenkbare Plattform (Bauraumboden) eine Partikelschicht trägt, die durch einen Laserstrahl in ausgewählten Bereichen erhitzt wird, so dass die Partikeln zu einer ersten Schicht verschmelzen. Anschließend wird die Plattform um etwa 20 bis 15 300 µm (je nach Partikelgröße und -art) nach unten in den Bauraum gesenkt und eine neue Partikelschicht aufgebracht. Der Laserstrahl zeichnet wieder seine Bahn und verschmilzt die Partikeln der zweiten Schicht miteinander sowie die zweite mit der ersten Schicht. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein vielschichtiger Partikelkuchen und in ihm ein Bau-20 teil, zum Beispiel eine Spritzgussform.

Innerhalb des Bauraums erfahren bestimmte Bereiche - abhängig von der Geometrie des herzustellenden Bauteils - für einen 25 längeren oder kürzeren Zeitraum eine Erwärmung durch den La-

serstrahl während andere gar nicht erwärmt werden. Außerdem wird nur die jeweils oberste Partikelschicht durch den Laser erwärmt, die unteren Schichten geben die aufgenommene Wärme an ihre Umgebung und kühlen ab. Die Folge sind inhomogene Temperaturverteilungen und thermische Spannungen innerhalb des Partikelkuchens, die zu Bauteilverzug führen können.

Bereits in der DE 690 31 061 T2 wird vorgeschlagen, die Partikelschichten vorzuheizen, so dass der Energiestrahl nur noch eine geringe Menge Energie einbringen muss, um die Partikeln zu verbinden. Gleichzeitig bewirkt diese Maßnahme, dass die Temperaturdifferenzen zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Teilen einer Schicht verringert werden – auch wenn dies in der DE 690 31 061 T2 nicht offenbart ist.

15

10

5

Es treten jedoch weiterhin Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, wobei insbesondere die erstgenannten zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist.

20

25

30

Als Korrekturmaßnahme wird daher in der DE 101 08 612 Al vorgeschlagen mittels einer segmentierten Bauraummantelheizung den üblichen dreidimensionalen Temperaturgradienten zwangsweise durch einen annähernd eindimensionalen (in Richtung auf den Bauraumboden) zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren sowie Partikeln zum selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchen die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist.

Diese Aufgabe wird gelöst, in dem die absolute Temperaturdifferenz zwischen den bestrahlten Bereichen und deren Endtemperatur, also der Raumtemperatur, durch die Verwendung geeigneter Materialen gesenkt wird. Geeignete Materialen sind solche, die eine Erweichungstemperatur von weniger als circa 70°C aufweisen. Dabei ist der Begriff Erweichungstemperatur nicht eng auszulegen, sondern dem Fachmann ist klar, dass darunter eine Temperatur zu verstehen ist, bei der die Partikeln eine Bindung mit angrenzenden Partikeln eingehen. Dazu kann ein teilweises Schmelzen erforderlich sein, aber z.B. bei Polymeren kann auch ein Erweichen (unterhalb der Glasübergangstemperatur) genügen oder es ist auch denkbar, dass die Aktivierungsenergie für eine chemische Bindung überschritten wird.

Die Erfindung ist in Bezug auf die zu verwendenden Partikeln und das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 7 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen.

Die Aufgabe wird bezüglich der zu schaffenden Partikeln erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sie zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS) geeignet sind (also ihr Durchmesser kleiner als circa $300\mu\mathrm{m}$ ist) und sie enthalten

- einen Kern aus mindestens einem ersten Material
- eine mindestens teilweise Beschichtung des Kerns mit einem zweiten Material,
- 25 (weitere Komponenten sind optional)

5

10

15

20

30

35

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,

und die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70° C beträgt.

Geeignete zweite Materialien können Legierungen mit niedriger Erweichungstemperatur sein, die z.B. in Schmelzsicherungen (vgl. z.B. JP2001143588A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge \geq 16 (z.B. Heptadecansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne (vgl. nachfolgende Definition und Beispiele).

Die Erweichungstemperatur des zweiten Materials von circa 70°C oder weniger ermöglicht im Vergleich zu bisher verwendeten Partikeln das Lasersintern bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und somit auch eine wesentlich niedrigere Temperaturdifferenz zwischen bestrahlten Partikeln und der üblichen Raumtemperatur in der Größenordnung von 20°C. Versuche zeigen, dass mit der niedrigeren maximalen Temperaturdifferenz auch die Temperaturhomogenität des gesamten Bauraums verbessert wird.

10

15

20

5

Materialien mit wesentlich höheren Erweichungstemperaturen bedingen größere Temperaturinhomogenitäten und somit geringere Bauteilgenauigkeit, die für Präzisionsanwendungen nicht mehr ausreicht. Materialien mit wesentlich niedrigeren Erweichungstemperaturen können nur vergleichsweise aufwendig über längere Zeit gelagert werden, da sichergestellt werden muss, dass sie sich nicht unbeabsichtigt verbinden. Im Sommer sind jedoch Temperaturen von über 30°C im Schatten und von über 50°C in der Sonne auch in Deutschland erreichbar und deshalb könnte es zu unbeabsichtigten Materialerweichungen und -verbindungen kommen. Daher ist es vorteilhaft zweite Materialien mit Erweichungstemperaturen > 30°C, vorzugsweise größer 50°C, zu verwenden.

Als weiteren Vorteil ermöglicht die Verwendung erfindungsgemäßer Partikeln eine wesentlich größere Prozessgeschwindigkeit. Die üblichen SLS-Vorrichtungen sind weiter verwendbar (vgl. z.B. DE 102 31 136 A1) aber aufgrund der niedrigeren Erweichungstemperaturen ist zum Sintern nur ein wesentlich niedrigerer Energieeintrag erforderlich. Dieser ist bei gleicher Laserleistung mit höherer Verfahrgeschwindigkeit des Laserscanners und somit höherer Prozessgeschwindigkeit erzielbar. Außerdem kühlt das gesinterte Bauteil wesentlich schneller auf Raumtemperatur ab.

Die Herstellung der Beschichtung kann nach den üblichen Beschichtungsverfahren für Pulverpartikel erfolgen. Bevorzugt wird die Beschichtung in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Sprühtrockner aufgebracht.

5

10

15

20

Im Wirbelschichtreaktor werden die Kerne fluidisiert (verwirbelt) und es erfolgt eine Zufuhr des zweiten Materials durch Einsprühen oder Verdüsen einer Lösung (in einem geeigneten Lösungsmittel), Suspension oder Dispersion. Ebenso kann das zweite Material aber auch als Feststoff in gleicher Weise wie das Pulvermaterial zudosiert werden und mit den Kernen agglomerieren.

Je nach Verweilzeit des Partikelmaterials in der Beschichtungsvorrichtung können die Partikeln (eines einzelnen erstem Materials oder eines Materialgemisches) einzeln beschichtet werden, oder mittels des zweiten Materials als Binderphase zu Granulaten aufgebaut werden. Die Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung lässt sich beispielsweise über die Konzentration des zweiten Materials in der eingesprühten Lösung /Suspension/Dispersion, die Verweilzeit und die Temperatur im Reaktor, beziehungsweise Sprühtrockner einstellen. Bevorzugte Schichtdicken liegen zwischen 0,1 und 10 Prozent der mittleren Partikelradien.

25

30

35

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer. Dabei ist der Begriff Polymer wieder weit auszulegen. Er beschränkt sich nicht nur auf die typischen Kunststoffe, sondern umfasst auch Polyolefine (Wachse), Polysäuren und -Basen, metallorganische Polymere, Polymerblends und Polymere im weitesten Sinne, deren Erweichungstemperaturen nicht über 70°C liegen. Vorteilhaft ist es, wenn diese bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen. Die so definierte Gruppe ist ausreichend groß, um

für beliebige Kernmaterialien chemisch und/oder physikalisch angepasste Beschichtungen auswählen zu können. So kann beispielweise die Polarität gezielt ausgewählt werden oder auch die sterische Polymerstruktur. Für spezielle Anforderungen kann die Beschichtung jedoch weitere Komponenten aufweisen, z.B. Tenside zur Verbesserung der Fließeigenschaften, Haftvermittler zum Kern, Mikrosinterpartikeln für einen zweiten Sinterschritt und weitere Bestandteile.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfin-10 dungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral (PVB). Einerseits kann anhand des Acetalisierungsgrades die Erweichungstemperatur gezielt ausgewählt werden (Es gibt eine Reihe ungeeigneter Polyvinylacetale und -butyrale mit Erweichungstemperatu-15 ren über 100°C, aber auch eine große Zahl geeigneter mit Erweichungstemperaturen unter 70°C. Andererseits sind die Polyvinvlacetale in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und somit ist ein so verbundenes Bauteil grundsätzlich sehr haltbar. Andererseits ist es für den Feinguß, insbeson-20 dere von Kernen, geeignet, da es nahezu ohne Restasche ausbrennbar ist. Generell ist es für eine Feingußanwendung der SLS-Bauteile vorteilhaft, wenn die Beschichtung zumindest restaschearm ist.

25

30

Weitere geeignete Beschichtungsmaterialen sind in geeigneten Datenbanken wie BEILSTEIN oder GMELIN zu finden: So eignen sich Poly(alkylen-di- oder -tri-sulfide), z.B. Poly(methylen-trisulfide) mit Erweichungstemperaturen zwischen 55 und 70°C, Poly(ethylenglykole), insbesondere Poly(ethylenglykol)amine oder -amide mit Erweichungstemperaturen zwischen 50 und 65°C, oder auch Copolymere aus Ethylen und linearen Alken(di,tri)-olen mit Kettenlänge \geq 8 (z.B. Poly(ethylen-co-10-undecen-1-ol), Schmelzpunkt circa 66°C).

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels ist die Beschichtung nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob. Dies gewährleistet, dass die Partikeln nur wenig oder gar kein Wasser aufnehmen und somit über lange Zeit lagerfähig sind ohne unbeabsichtigt zu verklumpen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält der Kern mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer. Dabei sind die Begriffe wieder weit auszulegen. Metall umfasst auch Halbmetalle, Keramik auch Sand und Ähnliches, und Polymer gemäß der vorherstehenden Definition. Partikeln mit derartigen Kernen und vorstehend beschriebenen Beschichtungen ermöglichen die SLS-Herstellung von Bauteilen mit praktisch beliebigen physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften.

10

15

Für Feingußanwendungen sind insbesondere Partikeln mit einem 20 Polymethacrylat-Kern, vorzugsweise Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Kern, und einer Polyvinylacetal-, vorzugsweise Polyvinylbutyral-, Beschichtung vorteilhaft, da derartige Partikeln nahezu restaschefrei ausbrennbar sind.

Vorteilhaft ist es auch, wenn der Kern mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester Verbindung enthält. Dabei kann es sich um mindestens zwei Teile desselben Gruppenelementes oder verschiedener Gruppenelemente handeln. Die Teile können lose verbunden sein (Agglomerat) oder fest (Beschichtung/Legierung/Chemische Verbindung, etc.). Dadurch werden die Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich physikalischer Eigenschaften des herzustellenden SLS-Bauteils weiter erhöht.

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden SLS-Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es folgende Schritte aufweist:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,

15 wobei

- Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70°C beträgt.

20

25

5

10

- Dadurch werden die vorstehend genannten Vorteile hinsichtlich der Homogenität des Temperaturgradienten und der daraus resultierenden Bauteilqualität sowie der Prozeßgeschwindigkeit erzielt. Diese Vorteile treten nicht nur bei erfindungsgemäßen Partikeln auf, sondern auch bei Partikeln, die nur aus einem einzigen Material bestehen oder homogen zusammengesetzt sind, solange sie nur mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.
- Bei erfindungsgemäßen Partikeln ist es insbesondere in Hinsicht auf die Bauteilgenauigkeit vorteilhaft, wenn die eingekoppelte Strahlungsenergie derart bemessen ist, dass sie nur zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen.

Vorteilhaft ist es auch, wenn zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein Temperaturniveau von circa 2-3°C unter der niedrigsten Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien. Dadurch werden Temperaturinhomogenitäten innerhalb einer Schicht und von dieser ausgehend weiter reduziert. Ebenso wird die einzutragende Laserleistung weiter reduziert.

Für höchste Präzisionsanforderungen kann zusätzlich eine seg-10 mentierte Bauraumheizung gemäß der DE 101 08 612 A1 eingesetzt werden.

5

15

25

30

35

Mit verbundenen erfindungsgemäßen Partikeln und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gegenstände weisen in Ihrer Ist-Geometrie nur minimale schwindungsbedingte Abweichungen gegenüber ihrer vorgegebenen Soll-Geometrie auf.

Nachfolgend werden anhand der Figuren 1 und 2 sowie mehrerer 20 Ausführungsbeispiele das erfindungsgemäße Partikel und das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

Figur 1 zeigt nicht maßstabsgerecht die erfindungsgemäßen Partikeln gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel. Diese werden in einem ansonsten üblichen Lasersinter-Verfahren zur Herstellung von Gegenständen verwendet. Die Partikeln weisen einen Kern 1 aus einem PMMA mit einer Erweichungstemperatur von circa $124\,^{\circ}$ C und eine Beschichtung 2 aus einem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa $66\,^{\circ}$ C aufweisen. Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung ≈ 10 Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit ≈ 5 m/s, Laserspotdurchmesser $\approx 0,4$ mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung 2 und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Partikeln ha-

ben einen mittleren Durchmesser von circa 35 μ m, wobei die Beschichtung eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7 μ m aufweist.

Bei einem derartigen Verfahren unter Verwendung dieser Partikeln erfolgt die Verbindung der Partikeln nur über die oberflächlich erweichten Beschichtungen. Es treten nur geringe Temperaturinhomogenitäten auf, die eine geringe Schwindung und somit hohe Bauteilgenauigkeit bewirken. Vgl. Fig. 2, in welcher die verbundenen Partikeln 1' schraffiert dargestellt sind. Die aus Gründen der besseren Darstellbarkeit verdickten, nicht maßstabsgerechten Beschichtungen wurden in den Verbindungsbereichen gerade soweit oberflächlich erweicht, dass eine Verbindung der Partikeln erfolgte.

10

25

30

35

Die Genauigkeit wird noch weiter erhöht, wenn die Partikelschichten auf circa 60°C vorgewärmt werden, da sich dann die Temperaturinhomogenitäten noch deutlich weiter verringern. Die Laserleistung und/oder Vorschubgeschwindigkeit wird entsprechend angepasst. Die Vorwärmung erfolgt mittels einer IR-Bestrahlung der Oberfläche oder bei noch höheren Genauigkeitsanforderungen mittels der segmentierten Mantelheizung gemäß der DE 101 08 612 A1.

Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel werden 1-komponentige Partikeln aus reinem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66°C und einem mittleren Durchmesser von circa 80 µm verwendet. Partikeln mit mittleren Durchmessern von circa 50 - 100 µm sind ebenfalls geeignet. Die dabei entstehenden Bauteile weisen geringere mechanische Belastbarkeit auf und sind vorwiegend als Modelle oder auch als sog. verlorene Kerne insbesondere bei Feingussanwendungen einsetzbar.

Für Anwendungen, die höheren physikalischen, insbesondere mechanischen Anforderungen entsprechen müssen, werden Partikeln mit metallischen und/oder keramischen Kernen und vorzugsweise ebenfalls metallischen Beschichtungen eingesetzt. Als Be-

schichtungen eignen sich dabei vor allen Legierungen, insbesondere ungiftige Wismut-Blei-Indium-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, die dem Fachmann z.B. als Schmelzsicherungen gemäß der JP2001143588A bekannt sind oder Löt-Legierungen wie beispielsweise die Wismut-Blei-Zinn Legierung PAD-165-851 der Stan Rubinstein Assoc., Foxboro, MA 02035 USA (vgl. http://www.sra-solder.com/pastesp.htm).

5

Bei metallischen Partikeln liegen die mittleren Durchmesser vorzugsweise bei 40-150 μm , für besondere Genauigkeitsanforderungen auch darunter, bei keramischen Partikeln meist unter 150 μm , vorzugsweise bei 15 bis 40 μm , für besondere Anforderungen auch bis zu 5 μm .

Patentansprüche

- 1. Partikel zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS)
 - enthaltend

5

- einen Kern 1 aus mindestens einem ersten Material
 - eine mindestens teilweise Beschichtung 2 des Kerns 1
 mit einem zweiten Material,

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,

- 10 <u>dadurch gekennzeichnet</u>,
 dass die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70°C beträgt.
- 2. Partikel nach Anspruch 1
 15 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 ein Polymer, vorzugsweise ein
 thermoplastisches Polymer, enthält.
- 4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 25 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 nicht hygroskopisch,
 vorzugsweise hydrophob ist.

5. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass der Kern 1 mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer enthält.

6. Partikel nach Anspruch 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der Kern 1 mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester

Verbindung enthält.

5

10

15

20

30

- 7. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels SLS aufweisend folgende Schritte:
 - Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
 - Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
 - Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,
- d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass Partikeln verwendet werden,
 die mindestens ein Material enthalten,
 dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C
 beträgt.
 - 8. Verfahren nach Anspruch 7,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 daß Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet
 werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein
Temperaturniveau von circa 2-3° C unter der niedrigsten
Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien.

5

10 10. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wurde und/oder dass er mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 bis 9 hergestellt wurde.

Internatio

plication No

PCT/DE 03/02011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29C67/00 B22F3/105 C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{cccc} {\rm Minimum\ documentation\ searched\ (classification\ system\ followed\ by\ classification\ symbols)} \\ {\rm IPC\ 7\ B29C\ B22F\ C04B\ B01J} \\ \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	ne relevant passages	Relevant to claim No	
	Constitution of document, that indication, whose appropriate, of the		Tolovan to olam No.	
χ	FR 2 803 243 A (ASS POUR LES T	RANSFERTS DE	1,2,4,5,	
	TEC) 6 July 2001 (2001-07-06)	7,8,10		
	page 1, line 7 - line 25			
	page 3, line 3 - line 5			
	claims 1,7,13,14			
Χ	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO K	K]	1-5	
	;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP))			
	24 February 1999 (1999-02-24)			
	paragraphs '0008!,'0016!,'004	s:; figure i		
Α	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET	AL)	1-10	
	4 June 2002 (2002-06-04)			
	column 5, line 61 - line 67			
		-/		
		ļ		
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.	
° Special ca	ategories of cited documents:	*T* later document published after the inte	rnational filing date	
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but eory underlying the	
"E" earlier	document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the c	almed invention	
filing o	tate ant which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to	
which	is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the c	laimed invention	
"O" docum	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inv document is combined with one or mo	re other such docu-	
	means ent published prior to the international filing date but	ments, such combination being obviou in the art.	is to a person skilled	
later th	han the priority date claimed	"&" document member of the same patent		
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	гсп героп	
	6 October 2003	24/10/2003		
1				
	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
		Authorized officer Pierre, N		

Internati plication No PCT/DE 03/02011

Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 A US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46 column 10, line 16 -column 12, line 7
A US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 A US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46
31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46
11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46

information on patent family members

Internation Populication No
PCT/DE 03/02011

				101/01	03/02011
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2803243	Α	06-07-2001	FR	2803243 A1	06-07-2001
EP 0897745	A	24-02-1999	JP AU EP US JP WO	10202082 A 1673797 A 0897745 A1 6210625 B1 10258223 A 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
US 6401001	B1	04-06-2002	NONE		
US 4944817	A	31-07-1990	UST AUU AE EE JUSSSSSSTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT	4863538 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5431967 A 5382308 A 5156697 A 5182170 A 5284695 A 5195697 A 5182170 A 5284695 A 5196688 A 659289 B2 3524193 A 632195 B2 6834690 A 47343 A3 8707510 A 1284868 C 3750931 D1 3751818 D1 3751818 T2 3751818 D1 3751818 T2 3751819 D1 3751819 T2 8718128 U1 287657 T1 329888 A 0287657 A1 0542729 A2	05-09-1989 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 11-07-1995 17-01-1995 20-10-1992 26-01-1993 08-02-1994 22-03-1994 15-06-1996 15-06-1996 15-06-1990 21-02-1989 11-05-1995 13-05-1993 17-12-1992 14-03-1991 15-06-1990 21-02-1989 18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995 27-06-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 27-06-1996 26-09-1996 27-06-1996 26-09-1996 21-02-1988 15-08-1988 26-10-1988 19-05-1993
For DOTING (010 ())					·

intormation on patent tamily members

Internation pplication No
PCT/DE 03/02011

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4944817	Α		EP FI HK	0538244 A2 882881 A ,B, 194796 A	21-04-1993 16-06-1988 01-11-1996
US 5431967	A	11-07-1995	US US US US US ATT AU DE DE DE EP S S US US US US US US US US US US US US	5296062 A 5076869 A 4944817 A 5382308 A 5284695 A 5156697 A 5182170 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5147587 A	22-03-1994 31-12-1991 31-07-1990 17-01-1995 08-02-1994 20-10-1992 26-01-1993 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 15-09-1992

Interna Aktenzeichen
PCT/DE 03/02011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 7 B29C67/00 B22F3/105 C04B35/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ B29C\ B22F\ C04B\ B01J$

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE TEC) 6. Juli 2001 (2001-07-06) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 3 - Zeile 5 Ansprüche 1,7,13,14	1,2,4,5, 7,8,10
	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Absätze '0008!,'0016!,'0045!; Abbildung 1	1-5
	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4. Juni 2002 (2002-06-04) Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 67	1-10
1	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolfidlert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Oktober 2003	24/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Pierre, N

Internation Aktenzeichen
PCT/DE 03/02011

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. 1-10 31. Juli 1990 (1990-07-31) Spalte 6, Zeile 14 -Spalte 7, Zeile 57; Abbildungen 1,2,10
31. Juli 1990 (1990-07-31) Spalte 6, Zeile 14 -Spalte 7, Zeile 57;
Applicatingen 1,2,10
ABSTRUMINGEN 1,2,10 US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 46 Spalte 10, Zeile 16 - Spalte 12, Zeile 7

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat 3 Aktenzeichen
PCT/DE 03/02011

					PCI/DE	03/02011
lm Recherch angeführtes Pat		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	-	Datum der Veröffentlichung
FR 2803	243 A	06-07-2001	FR	2803243	A1	06-07-2001
EP 0897	745 A	24-02-1999	JP AU EP US JP WO	10202082 1673797 0897745 6210625 10258223 9730782	A A1 B1 A	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
US 6401	001 B1	04-06-2002	KEINE			to and from the case that the part may have been from the case the
US 6401 US 4944		31-07-1990	K UAAAACDDDDDEEEEJUUUUUUUAAAAAAAAABBCDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDD	4863538 155381 160960 643700 6206590 2024592 9018138 69031061 69031808 714725 0416852 0714725 2104588 2111408 3183530 5431967 5382308 5156697 5147587 5182170 5284695 5296062 116179 138293 603412 1046688 659289 3524193 632195 6834690 47343 8707510 1284868 3750931 3751818 3751819 8718128 287657 329888	T T BA A U D T Z T A A A A A A A A A A T T T T BA A A A	05-09-1989 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 10-08-1991 105-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 11-07-1995 17-01-1995 20-10-1992 15-09-1992 26-01-1993 08-02-1994 22-03-1994 22-03-1994 15-06-1996 15-11-1990 06-05-1988 11-05-1995 13-05-1993 17-12-1992 14-03-1991 15-06-1990 21-02-1989 18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995 27-06-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 28-08-1994 15-08-1998
			EP EP	0287657 0542729		26-10-1988 19-05-1993

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation ktenzeichen
PCT/DE 03/02011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffentlichung
US 4944817 A		EP FI HK	0538244 A2 882881 A ,B, 194796 A	21-04-1993 16-06-1988 01-11-1996
US 5431967 A	11-07-1995	US US US US US AT AU AU AU DE DE DE DE EP ES JP US	5296062 A 5076869 A 4944817 A 5382308 A 5284695 A 5156697 A 5182170 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5147587 A	22-03-1994 31-12-1991 31-07-1990 17-01-1995 08-02-1994 20-10-1992 26-01-1993 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 15-09-1992